

**VAPOR DEPOSITED FILM**

**Patent number:** JP1176069  
**Publication date:** 1989-07-12  
**Inventor:** HIROKAWA ATSUSHI; OZAKI KUNIIKO  
**Applicant:** TOYO INK MFG CO  
**Classification:**  
**- International:** *B32B9/00; B32B15/08; C23C14/20; B32B9/00; B32B15/08; C23C14/20; (IPC1-7): B32B9/00; B32B15/08; C23C14/20*  
**- european:**  
**Application number:** JP19870336147 19871229  
**Priority number(s):** JP19870336147 19871229

**Report a data error here**

**Abstract of JP1176069**

**PURPOSE:**To provide a vapor deposited film having high flexibility and chemical resistance, causing no peeling or cracking and maintaining the barrier property when sterilized by forming a vapor deposited thin layer consisting essentially of an element such as Na or Al and Si or further contg. O on a plastic film. **CONSTITUTION:**A vapor deposited thin layer consisting essentially of one or more among Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, In, Sn, Sb and Ba (A) and Si (B) or further contg. O (C) is formed on at least one side of a plastic film to obtain a vapor deposited film having high flexibility, superior gas barrier property, chemical and water resistances. When the film is subjected to report or boiling sterilization, peeling and cracking are not caused and the gas and steam barrier property is maintained.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-176069

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月12日

C 23 C 14/20  
B 32 B 9/00  
15/08

8722-4K  
A-2121-4F  
D-2121-4F

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 蒸着フィルム

⑯ 特 願 昭62-336147

⑰ 出 願 昭62(1987)12月29日

⑱ 発 明 者 広 川 敦 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 尾 崎 邦 彦 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑳ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称 蒸着フィルム

2. 特許請求の範囲

1. プラスチックフィルムの少なくとも片面に、

(A) ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、銀、インジウム、すず、アンチモンおよびバリウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種、

(B) けい素、および必要に応じて(C) 酸素を主成分とする蒸着薄膜層を設けてなる蒸着フィルム。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、酸素ガス、二酸化炭素ガスなどのガスバリア性、水蒸気バリア性、可撓性、耐水性および耐薬品性にすぐれ、種々の厳しい環境下におかれてもその性能が安定しており、飲食品、医薬品などの包装材料分野、電気絶縁材料ないし導電材料などの電子材料分野、あるいは医療材料分野などの分野で

有用な蒸着フィルムに関する。

(従来の技術)

従来からプラスチックフィルムにアルミニウムを蒸着したフィルムは食品包装などの材料として広く用いられている。これらのアルミニウム蒸着フィルムは可撓性、ガスバリア性、水蒸気バリア性にすぐれるもの、耐酸性、耐アルカリ性などの耐薬品性、耐水性とりわけ耐沸水性、透明性などに劣るため、レトルト殺菌処理や煮沸殺菌処理を施したり、酸、アルカリなどに接触すると、蒸着層の一部が剝離し、ガスバリア性や水蒸気バリア性がかなり低下するという欠点があった。

一方、特開昭49-41469号公報などにより提案された、プラスチックフィルムにSi x O y (x=1, 2, y=0, 1, 2, 3)なる組成の蒸着薄膜層を設けた蒸着フィルムは、耐薬品性は高いものの、可撓性は低く、また、レトルト殺菌処理、例えば125℃30分の条件でレトルト殺菌処理を行なうと、プラスチックフィルムと蒸着薄膜層の熱膨脹率の違いにより、亀裂を生じ、結果としてガスバリア性や水蒸気バリア性が著しく低下するという

欠点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、可撓性が高く、ガスバリア性、水蒸気バリア性、耐薬品性、および耐水性にすぐれるのみでなく、シットル殺菌処理や煮沸殺菌処理を施しても、剥離や亀裂を生じることもなく、また、ガスバリア性や水蒸気バリア性も低下することがない蒸着フィルムを提供するものである。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明は、プラスチックフィルムの少なくとも片面に、(A) ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、銀、インジウム、すず、アンチモン、バリウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種、(B) けい素、および必要に応じて(C) 酸素を主成分とする蒸着薄膜層を設けてなる蒸着フィルムである。

本発明においてプラスチックフィルムとしては特に制限はなく、ポリエチレンテレフタレート、ポリ

ブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物、芳香族ポリアミド、ふっ素樹脂などを素材とするフィルム、あるいはこれらの1種または2種以上を含む積層フィルムがあり、その表面に印刷やシランカップリング剤、プライマーなどの塗装、コロナ放電処理、低温プラズマ処理などの表面処理が施されたもの、一軸延伸や二軸延伸をされたものであってもよい。また、一般包装用途では、光沢、強度の面から二軸延伸ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルムなどが好んで用いられ、電子材料分野では、ふっ素樹脂フィルムやポリエステルフィルムなどが用いられる。また、巻取り方式で生産する場合には、プラスチックフィルムの厚さは、伸び、しわ、亀裂などの発生の防止の面から、5~300 $\mu$ mであることが好ましい。

これらプラスチックフィルムの片面または両面には、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、

鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、銀、インジウム、すず、アンチモン、バリウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種、けい素、および必要に応じて酸素を主成分とする蒸着薄膜層が設けられる。飲食品などの用途には、衛生性の面から、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、マンガン、鉄、銀、インジウム、すず、およびバリウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種、けい素、および必要に応じて酸素を主成分とする蒸着薄膜層とすることが好ましい。

本発明において、蒸着を安定に行なうためには、蒸着薄膜層中の元素(A)の量は0.005~50モル%が好ましい。特に好ましくは、0.05~20モル%である。また、蒸着薄膜層中で元素(A)は均一に分布していても、表面に近くなるほど元素(A)の濃度が高くなっていても、その逆に低くなっていてもよい。また、本発明の蒸着フィルムの性能を阻害しない範囲で、元素(A)、けい素および酸素以外の元素、例えば炭素、ちっ素、いおう、ふっ素などが含まれていてもよい。

本発明において、これらの蒸着薄膜層を得るための蒸着原料としては、①元素(A)の単体、酸化物、ふっ化物、ちっ化物、炭化物、硫化物などの元素

(A)の化合物、あるいはこれらの混合物、および②けい素、けい素酸化物、あるいはこれらの混合物、および(または)③元素(A)のけい化物、けい酸塩、あるいはこれらの混合物をあげることができる。けい素酸化物としては、 $SiO$ 、 $Si_2O_3$ 、 $Si_3O_4$ 、および $SiO_2$ の1種または2種以上である。

上記蒸着原料は、必要に応じて、結合剤または粘結剤、崩壊剤、滑沢剤などの成形助剤を加え、湿式または乾式で、造粒、圧縮成形、押出成形などの方法により、ワイヤー状、ロッド状、グブレット状、ペレット状あるいは円柱状、立方体状、直方体状などの形状に成形して用いられる。また、成形中あるいは成形後に大気中、不活性ガス中、あるいは真空中で、乾燥または焼成して、成形物の強度をあげるとともに、含有水分、内蔵ガス、不純物を除去することが好ましい。

蒸着加熱の方法としては特に制限はなく、高周波

誘導加熱、抵抗加熱などの直接加熱、輻射加熱、電子線加熱など従来公知の加熱方式を用いることができる。

また、これらの蒸着原料では蒸着時に蒸着残渣を生じるものが多いため、連続蒸着フィルムを安定して得ようとする場合には、蒸着原料成形物を加熱部に連続的に供給し、連続的に蒸着残渣を排出させる手段を備えた蒸着装置を用いることが好ましい。

本発明の蒸着フィルムには、必要に応じて、さらに印刷やコーティングを施したり、ドライブレーティング層を設けたり、粘着剤やラミネート接着剤を用いてまたは用いずにプラスチックフィルムを積層したりしてもよい。そして、フィルムのまま、あるいは袋やチューブなどの形に加工して、飲食品、医薬品、医療、電子材料などの分野で包装材料、ガス遮断材料、電気絶縁材料ないし導電材料などとして広く用いることができる。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、例中、酸素ガス透過率(OP)は、同圧法で測定した値であり、その単位は $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24$

時間・1気圧・25℃・100%RH、透湿度(WVT)は赤外線吸収法で測定した値であり、その単位は $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間・40℃・90%RHであり、これらの単位の表示はすべて省略した。

#### 実施例 1

けい素/二酸化けい素/アルミニウム=1/1/0.03(モル比)からなる蒸着原料を成形して得られた直径40mm厚さ35mmのタブレットを円筒状のちっ化ほう素製のるつぽに入れ、 $1 \times 10^{-4}$  torrの真空下、高周波誘導加熱装置により1250℃に加熱することにより、厚さ12 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに蒸着を施し、厚さ1000 $\text{\AA}$ の蒸着薄膜層を有する蒸着フィルムを得た。なお、この際、約40重量%の蒸着残渣を生じた。

ラミネート用ポリウレタン系接着剤「アドコート#900」(東洋モートン製、商品名)を用いて、常法により、得られた蒸着フィルムと厚さ70 $\mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレンフィルムを接着し、袋を作成し、4重量%酢酸水を封入し、125℃30分間のレトルト殺菌処理を施した。

レトルト殺菌処理前およびレトルト殺菌処理後のOPおよびWVTをそれぞれ10点測定し、測定値の平均値(Av.)、および測定値の最大値と最小値との差(R)を算出した。算出した結果を表1に示す。

#### 比較例 1-1

蒸着原料としてけい素/二酸化けい素=1/1

(モル比)からなる混合物を用いた以外は実施例1と同様にして測定し算出した結果を表1に示す。なお、蒸着の際、約30重量%の蒸着残渣を生じるとともに、レトルト殺菌後の蒸着薄膜層にはきわめて微細な亀裂が認められた。

#### 比較例 1-2

蒸着原料としてアルミニウムを用いた以外は実施例1と同様にして測定し算出した結果を表1に示す。なお、レトルト殺菌後の蒸着薄膜層の一部には、剝離や溶失が認められた。  
(以下、空白)

表 1

| 例   |     | 実施例 1 |     | 比較例 1-1 |     | 比較例 1-2 |     |
|-----|-----|-------|-----|---------|-----|---------|-----|
|     |     | Av.   | R   | Av.     | R   | Av.     | R   |
| OP  | 加熱前 | 0.6   | 0.1 | 0.8     | 0.2 | 0.6     | 0.1 |
|     | 加熱後 | 1.0   | 0.2 | 2.5     | 2.5 | 4.0     | 1.5 |
| WVT | 加熱前 | 0.7   | 0.2 | 1.0     | 0.3 | 0.5     | 0.2 |
|     | 加熱後 | 1.0   | 0.2 | 3.6     | 3.0 | 3.3     | 0.8 |

#### 実施例 2

蒸着原料成形物を加熱部に連続供給し、加熱部から蒸着残渣を連続的に排出させる手段を備えた蒸着装置を用い、実施例1において用いた蒸着原料タブレット状成形物を6mm/分の速度で、凹字型断面を有するちっ化ほう素製の加熱部に連続供給し、 $1 \times 10^{-4}$  torrの真空下、抵抗加熱装置により1300℃で、厚さ12 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート連続フィルムに蒸着を施し、厚さ1000 $\text{\AA}$ の連続蒸着薄膜層を有する連続蒸着フィルムを得た。得られた連続蒸着フィルムと厚さ70 $\mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレンフィルムとを、「アドコート#900」を用いて常法により接着し、袋を作成し、水を封入し、125℃40分間のレトルト殺菌処理

を施した。

レトルト殺菌処理前およびレトルト殺菌処理後のOPをそれぞれ10点測定し、測定値の平均値(Av.)、および測定値の最大値と最小値との差(R)を算出した。算出した結果を表2にて示す。

#### 比較例 2-1

蒸着原料としてけい素/二酸化けい素=1/1(モル比)からなる混合物を用いた以外は実施例2と同様にして測定し算出した結果を表2に示す。

なお、レトルト殺菌後の蒸着薄膜層には、きわめて微細な亀裂が認められた。

#### 比較例 2-2

蒸着原料としてアルミニウムを用いた以外は実施例2と同様にして測定し算出した結果を表2に示す。なお、レトルト殺菌後の蒸着薄膜層の一部には、剥離や溶失が認められた。

表 2

| 例  |       | 実施例 2 |     | 比較例 2-1 |     | 比較例 2-2 |     |
|----|-------|-------|-----|---------|-----|---------|-----|
|    |       | Av.   | R   | Av.     | R   | Av.     | R   |
| OP | レトルト前 | 0.6   | 0.1 | 0.8     | 0.2 | 0.6     | 0.1 |
|    | レトルト後 | 0.8   | 0.2 | 3.0     | 3.0 | 6.0     | 2.0 |

#### 実施例 4

蒸着原料としてけい素/二酸化けい素/けい酸ナトリウム=1.5/1.0/0.5(モル比)からなる混合物を用いた以外は実施例3と同様にして、水蒸気暴露を行ない、暴露前および暴露後のOPを測定した。測定結果を表4に示す。

#### 実施例 5

蒸着原料としてけい素/二酸化けい素/銀=1.5/1.0/0.07(モル比)からなる混合物を用いた以外は実施例4と同様にして水蒸気暴露前および暴露後のOPを測定した。測定した結果を表4に示す。

表 4

| 実施例 |     | 4   | 5   |
|-----|-----|-----|-----|
| OP  | 暴露前 | 0.6 | 0.6 |
|     | 暴露後 | 0.7 | 0.6 |

#### 実施例 6~8

厚さ12 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート連続フィルムに代りに、それぞれ厚さ25 $\mu$ mの二軸延伸ポリアミド連続フィルム(実施例6)、厚さ20 $\mu$ mの二軸延伸ポリプロピレン連続フィルム(実施例7)、および厚さ25 $\mu$ mのふっ素樹脂連続フィ

#### 実施例 3

ニッケル80重量%およびクロム20重量%からなるニッケルクロム合金を用い、けい素/二酸化けい素/ニッケルクロム合金=1.0/1.0/0.1(モル比)の混合物を蒸着原料として用いた以外は、実施例2と同様にして連続蒸着フィルムを得た。

得られた連続蒸着フィルムを100℃の水蒸気に3時間暴露させ、暴露前および暴露後のOPおよびWVTを測定した。測定した結果を表3に示す。

#### 比較例 3

比較例2-1において得られた連続蒸着フィルムについて、実施例3と同様にして、水蒸気暴露を行ない、暴露前および暴露後のOPおよびWVTを測定した。測定した結果を表3に示す。

表 3

| 例   |     | 実施例 3 | 比較例 3 |
|-----|-----|-------|-------|
| OP  | 暴露前 | 0.6   | 0.6   |
|     | 暴露後 | 0.7   | 2.5   |
| WVT | 暴露前 | 0.7   | 0.6   |
|     | 暴露後 | 0.8   | 3.0   |

ルム(実施例8)を用いた以外は実施例2と同様にして連続蒸着フィルムを得た。

得られた連続蒸着フィルムを100℃の水蒸気に30分間暴露させ、暴露前および暴露後OPおよびWVTを測定した。測定した結果を表5に示す。

表 5

| 実施例 |     | 蒸着前  | 暴露前 | 暴露前 |
|-----|-----|------|-----|-----|
| 5   | OP  | 340  | 1.9 | 2.1 |
|     | WVT | 180  | 1.2 | 1.4 |
| 6   | OP  | 3300 | 1.3 | 1.5 |
|     | WVT | 7    | 5.6 | 5.9 |
| 7   | OP  | 150  | 1.6 | 1.8 |
|     | WVT | 42   | 1.6 | 1.8 |

#### (発明の効果)

本発明により、可撓性が高く、ガスバリア性、水蒸気バリア性、耐薬品性および耐水性にすぐれるのみでなく、レトルト殺菌処理や煮沸殺菌処理を施しても、剥離や亀裂を生じることもなく、また、ガスバリア性や水蒸気バリア性も低下することがない蒸着フィルムが得られるようになった。

(余白)